

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-227762
(P2003-227762A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号
G 0 1 K 5/56	Z A A	G 0 1 K 5/56	Z A A 4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	
3/00		3/00	
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 有 請求項の数11 O L 外国語出願 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-67661(P2002-67661)

(22) 出願日 平成14年2月4日 (2002.2.4)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 坂東 義雄

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 ガオ イオハ

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 佐藤 忠夫

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内

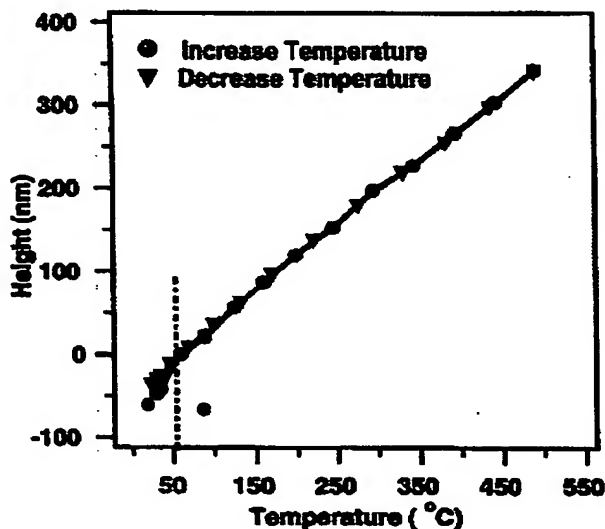
Fターム(参考) 4G046 CA00 CB01 CB08 CC01

(54) 【発明の名称】 ナノチューブとナノ温度計およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロメートルサイズの世界における広い温度範囲の温度測定のために使用し得る新規なナノ温度計と、このナノ温度計を製造する方法とを提供する。

【解決手段】 連続した柱状のガリウムで満たされたカーボンナノチューブを含み、前記柱状のガリウムの長さの変化によって環境の温度を計測可能なナノ温度計を、 Ge_2O_3 粉末および炭素粉末を均一に混合する工程と、この混合粉末に対し、不活性ガスフロー下、1200～1400℃の温度範囲で加熱処理を行う工程を含む方法によって製造する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 連続した柱状のガリウムが満たされたカーボンナノチューブを含み、柱状のガリウムの長さの変化によって環境温度の計測を可能とするナノ温度計。

【請求項2】 長さが1～10 μ m、直径が40～150nmである、請求項1記載のナノ温度計。

【請求項3】 少なくとも50～500 $^{\circ}$ Cの範囲の温度の計測を可能とする請求項1または2記載のナノ温度計。

【請求項4】 誤差が0.25 $^{\circ}$ C以内である請求項1ないし3いずれかに記載のナノ温度計。

【請求項5】 柱状のガリウムで満たされたカーボンナノチューブを含むナノチューブ。

【請求項6】 Ge_2O_3 粉末および炭素粉末を均一に混合する工程と、この混合粉末に対して、不活性ガス気流下、966 $^{\circ}$ C以上の温度での加熱処理を施してこの混合粉末を蒸発させる工程と、835 $^{\circ}$ C以下の温度で反応を生じさせる工程とを含むナノ温度計の製造方法。

【請求項7】 Ge_2O_3 粉末の炭素粉末に対する重量比が7.8:1である請求項6記載のナノ温度計の製造方法。

【請求項8】 炭素粉末が非晶質活性炭である請求項6または7記載のナノ温度計の製造方法。

【請求項9】 不活性ガスが窒素ガスである請求項5ないし8いずれかに記載のナノ温度計の製造方法。

【請求項10】 加熱処理は、垂直無線周波数炉を用いて行う請求項6ないし9いずれかに記載のナノ温度計の製造方法。

【請求項11】 加熱処理は、1300～1400 $^{\circ}$ Cの温度で1時間以上行う請求項6ないし10いずれかに記載のナノ温度計の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナノチューブとナノ温度計およびその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、ナノチューブと、このナノチューブを用い、マイクロメートルサイズ的环境において広い温度範囲の温度計測に使用することができる新規なナノ温度計と、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1991年に発見されて以来、多くの研究者がカーボンナノチューブ(CNTs)について数多くの研究を行ってきた結果、様々な分野において、カーボンナノチューブの利用法が見出された。たとえば、カーボンナノチューブは、電界効果素子、走査プローブ顕微鏡用のプローブ先端、超伝導材料、高感度微量天秤、構造材料、ナノスケール操作用の微小鉗子、ガス検知機および水素エネルギー貯蔵装置などとして機能することができる。

【0003】最近では、多くの研究者が、少なくともマ

イクロメートルのサイズ領域に参入してきている。それゆえ、微視的なサイズ環境用に設計された従来の四種類の温度計は、マイクロメートルサイズ的环境にとってはもはや適切でなく、マイクロメートルサイズ的环境の温度計測を行えるナノ温度計が必要とされている。

【0004】そのうえ、従来の温度計は、計測できる温度範囲が比較的狭く、広範囲の温度を計測する場合、計測温度ごとに幾つもの温度計を準備する必要があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上述の従来の温度計の問題を解決し、マイクロメートルサイズ的环境において広い温度範囲の温度測定を可能とする新規なナノ温度計と、そのナノ温度計の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1に、上述の問題を解決する手段として、連続した柱状のガリウムが満たされたカーボンナノチューブを含み、柱状のガリウムの長さの変化によって環境温度の計測を可能とするナノ温度計を提供する。

【0007】また本発明は、第2に、長さが1～10 μ m、直径が40～150nmであるナノ温度計を提供する。本発明は、第3に、少なくとも50～500 $^{\circ}$ Cの範囲の温度の計測を可能とするナノ温度計を提供する。本発明は、第4に、誤差が0.25 $^{\circ}$ C以内であるナノ温度計を提供する。

【0008】本発明は、また第5に、柱状のガリウムで満たされたカーボンナノチューブを含むナノチューブを提供する。

【0009】さらに、本発明は第6に、 Ge_2O_3 粉末および炭素粉末を均一に混合する工程と、この混合粉末に対して、不活性ガス気流下、966 $^{\circ}$ C以上の温度での加熱処理を施してこの混合粉末を蒸発させる工程と、835 $^{\circ}$ C以下の温度で反応を生じさせる工程とを含むナノ温度計の製造方法を提供する。本発明は、第7に、 Ge_2O_3 粉末の炭素粉末に対する重量比が7.8:1であるナノ温度計製造方法を提供する。本発明は、第8に、炭素粉末が非晶質活性炭であるナノ温度計製造方法を提供する。本発明は、第9に、不活性ガスが窒素ガスであるナノ温度計製造方法を提供し、第10に、加熱処理は、垂直無線周波数炉を用いて行うナノ温度計製造方法を提供する。また、本発明は第11に、加熱処理は、1300～1400 $^{\circ}$ Cの温度で1時間以上行うナノ温度計製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、カーボンナノチューブ(CNT)の全く新しく将来性のある応用としても考慮することができるナノ温度計を提供することである。すなわち、本発明のナノチューブは、柱状のガリウム(Ga)が満たされたカーボンナノチューブを含んでいる。

そして、本発明のナノ温度計は、連続した柱状のガリウムで満たされたカーボンナノチューブを含み、その柱状のガリウムの長さの変化によって環境温度の計測を可能としている。この将来的な可能性を有する応用は、カーボンナノチューブの内部におけるガリウムの膨張特性に基づいている。そして本発明のナノ温度計においては、カーボンナノチューブの中空の円筒がガリウムで満たされているため、ガリウムは連続した柱状体 (column) としての形状を有している。

【0011】本発明において、充填材料として他の金属でなくガリウムが選択された理由は、ガリウムが金属の中で最も長い液相範囲 (29.78~2403℃) を有するものの一つであり、また高温であっても蒸気圧が低いからであり、このことは広い温度範囲の温度計において用いるのに適している。従って、本発明のナノ温度計は、水銀の液相範囲 (-38.87~356.58℃) よりもはるかに広いガリウムの広範な液相範囲 (29.78~2403℃) ゆえに、潜在的に広範な測定範囲を有するものである。

【0012】そして驚くべきことに、この温度計において、柱状のガリウムの長さは、50~500℃の温度範囲で温度を上昇させると直線的に増加する。従って、50~500℃の温度範囲においては、本発明のナノ温度計を用いることにより、環境の温度をガリウムの長さから簡便かつ正確に測定することができるのである。本発明のナノ温度計は、さらに驚くべきことに、誤差が0.25℃以内という極めて高精密なナノ温度計を実現できることである。

【0013】そのうえ、本発明のナノ温度計は、カーボンナノチューブの精密な構造を利用しているため、マイクロメートルサイズの非常に小さな温度計が実現される。たとえば、長さが1~10μmで直径が40~150nmのナノ温度計が実現される。上記の本発明のナノ温度計の場合には、カーボンナノチューブ内のガリウムを、たとえば約8mまで引き伸ばすことができる。

【0014】本発明のナノ温度計は、マイクロメートル環境における広い温度範囲の温度測定を伴う様々な研究において重要な役割を果たすことができる。

【0015】本発明のナノ温度計は、以下のような本発明の方法によって製造することができる。つまり、本発明の方法においては、Ge₂O₃粉末および炭素粉末を均一に混合し、この混合粉末に対して、不活性ガス気流下、966℃以上の温度での加熱処理を施してこの混合粉末を蒸発させ、835℃以下の温度で反応を生じさせることにより、ナノ温度計を製造する。

【0016】本発明の方法においては、ナノ温度計を構成するカーボンナノチューブ部分の原料としては、炭素粉末を使用することができる。炭素粉末としては、比較的高い純度、たとえば純度90%以上の炭素粉末を用いることができる。炭素粉末は、活性炭であることが望

ましく、非晶質の活性炭であることがより好ましい。カーボンナノチューブ内を満たしている柱状のガリウムの原料としては、Ge₂O₃粉末を用いることができる。

【0017】本発明の方法において、Ge₂O₃粉末の炭素粉末に対する重量比は約7:1から8:1の範囲で調節することができ、7:8:1であることがより好ましい。

【0018】Ge₂O₃粉末および炭素粉末は均一に混合され、不活性ガス気流下、966℃以上の温度で加熱処理が施される。Ge₂O₃とカーボンの混合粉末は966℃以上の温度で蒸発することができるが、加熱処理は1200~1400℃の温度範囲で施すことがより望ましい。ここで、不活性ガスは、窒素ガスであることが望ましい。蒸気は不活性ガス気流によって運ばれ、835℃以下の温度で反応することができ、そして堆積する。本発明の方法においては、垂直無線周波数炉を用いて加熱処理を行うことが簡便であり、望ましい。たとえば、垂直無線周波数炉を本発明において用いることができる。たとえばこの垂直無線周波数炉のサセプタの底部に不活性ガス気流導入管および頂部に排出管が一つずつ備えられている場合には、本発明のナノ温度計は、頂部排出管の内側表面に堆積物として得ることができる。

【0019】本発明において、加熱処理は、上述のように1200~1400℃の温度範囲で行うことができる。より詳細には、大体の目安として、1300~1400℃の温度で1時間以上の加熱処理を行うことができる。

【0020】本発明の実施の形態を、以下の実施例によってより詳細に説明する。

【0021】

【実施例】参考文献 (Golberg, G, et al, "Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N- doped carbon nanotube bundles", Carbon 38, 2017-2027(2000)) に記載されているような垂直無線周波数炉を用いてナノ温度計を製造した。オープン炭素るつば内の、反応物は、重量比7:8:1で均一に混合されたGe₂O₃と高純度非晶質活性炭(AAC)の混合粉末とした。垂直無線周波数炉のグラファイトサセプタは、99.99%の純度の黒鉛から成る一つの底部導入管および一つの頂部排出管を有するものである。炉内に純粋のN₂ガス気流を導入した。反応物に対して、1360℃で2時間の加熱処理を施した。加熱処理後、炭素るつば内の反応物は消失し、一方で、頂部排出黒鉛管の内側表面に若干の物質が堆積しているのが認められた。沈積領域の温度は~800℃であることが測定された。

【0022】堆積した物質を採集して、X線エネルギー拡散スペクトロメーター(EDS)が装着された300kV電界放射分析高解像度透過型電子顕微鏡(HRTEM, JEM-3000F)により分析した。図1(a)は、堆積した物質から取り出したいくつかの一次元(1

D) ナノスケールワイヤを示しており、このワイヤの長さは1~10 μ m、直径は40~150nmである。右下コーナー部の棒線は1mmに相当する。矢印で示したワイヤを注意深く分析した。図1(b)は、このワイヤの丸い先端および本体が薄い層によって覆われているのを示している。図1(b)において、 d_1 は75nmである。図1(c)のHRTEM像は、この薄い層がカーボンであることを示している。へりの部分のd間隔は~0.34nmである。図1(d)は、図1(c)の領域から得られたEDSスペクトルである。横軸はエネルギー軸であり、縦軸は任意の単位で表された強度である。C-K α のピーク(0.28keV)、Ga-L α のピーク(1.10keV)、Ga-K α のピーク(9.24keV)およびGa-K β のピーク(10.26keV)が示されており、Cuのピークは銅製のTEMグリッドから発生するものである。つまり、このワイヤはGaおよびCを含むことが示されている。

【0023】上述の分析に基づいて、矢印で示されたワイヤがガリウムで満たされたカーボンナノチューブであると結論づけることができる。図1(a)に示されたカーボンナノチューブの左から右にかけて、丸い先端、長い柱状のガリウム、矢印のそばの中空部分、短い柱状のガリウムおよびもう一つの中空部分がある。図1(b)において、カーボンナノチューブの長さおよび外径 d_0 は各々9180nm、85nmであり、一方、長い方の柱状ガリウムの長さ L_0 および直径 d_1 は、各々7560nm、75nmであった。丸い先端は、温度が変化してもその形状およびサイズを維持している。

【0024】堆積した物質の透過型電子顕微鏡(TE *

$$V_t = V_0 (1 + a \Delta t + b \Delta t^2 + c \Delta t^3)$$

ここで、 V_t および V_0 はそれぞれ温度 t および t_0 における液体の体積を、 $\Delta t = t - t_0$ を、そして a 、 b 、 c は体積膨張係数を示す。図3における曲線の傾きおよび図1(a)における長い方の柱状ガリウムの体積を計算すると、ガリウムの係数 a の値は58℃において $0.100 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ であることが示され、この値は水銀(Hg)についての係数 a の値($=0.1815 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$)に匹敵するものである。ガリウムの場合、係数 b および c は $50 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲においてゼロとみなすことができる。図3は、ガリウムの先

$$\Delta H = (4 \times v_0 / \pi d_1^2) \Delta t$$

ここで、 v_0 は温度 t_0 における連続した柱状のガリウムの体積、 ΔH は温度 t におけるガリウム先端面の高さ、温度 t_0 におけるガリウム先端面の高さの差である。逆に言うと、差 ΔH が分かれば、温度 $t = t_0 + \Delta t$ を測定することができる。高感度の温度計を製造するには、柱状のガリウムの体積 v_0 が大きく且つ直径 d_1 が小さいことが必要である。本発明のナノ温度計に関して、ガリウム先端面の変化 ΔH と温度との関係は、 $\Delta H = 0.792(t - 58)$ であり、ここで ΔH および t の単位は

* M) 試料を、顕微鏡内において、ゲータン加熱ホルダーおよびそれに付随の加熱システム(Hot Stage Powder Supply, Model 628-0500)を用いて加熱した。長い方の柱状ガリウムのガリウム先端面(tip-level)の位置と温度との関係を、 $18 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で調査した。温度が上昇すると、ガリウムの先端面は、図2(a)、図2(b)、図2(c)および図2(d)に示されるように上昇する。逆に、温度が下がると、ガリウムの先端面は、図2(e)、図2(f)、図2(g)および図2(h)に示されるように、下降する。ガリウムの先端面は温度が上がると上昇し、温度が下がると下降する。

(a)における棒線は85nmに相当する。58℃におけるガリウム先端面を基準のゼロ地点として設定すると、ガリウムの先端面の高さ、温度との関係は図3に示されるように表すことができる。ここで、黒い円を結んだ直線ならびに黒い三角を結んだ直線は、温度の上昇過程、下降過程にそれぞれ相当する。また、黒鉛の線膨張係数が $20 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲において軸方向で $\sim 1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と非常に小さいことから、温度を 20°C から 500°C まで変化させたときにカーボンナノチューブの全長および内径の変化を測定したところ、その値は $\sim 1\%$ であるが見積もられた。それゆえ、カーボンナノチューブの膨張がガリウムの先端面の位置に及ぼす影響は無視することができ、ガリウムの先端面の高さ、温度との関係は、長い方の柱状ガリウムの環境温度に関連した体積変化に支配されていると考えられる。

【0025】一般に、液体の体積の変化(膨張あるいは収縮)は、下記の式(1)によって表される。

【0026】

$$(1)$$

* 端面の高さには再現性があり、 $50 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で直線的に変化することを示す。しかし、 $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲での特徴は複雑であり、温度が上昇(あるいは下降)する際の液化(あるいは凝固)プロセスに関連している可能性がある。よって、長い連続した柱状のガリウムで満たされたカーボンナノチューブは、少なくとも $50 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度計として使用可能である。ナノ温度計に関して、ガリウムの先端面の高さは下記の式(2)によって表される。

【0027】

$$(2)$$

それぞれnm、 $^{\circ}\text{C}$ である。理論的には、もし顕微鏡の解像度が $\sim 0.2\text{nm}$ であるなら、温度測定の精度は $\sim 0.25^{\circ}\text{C}$ に達する。本発明のナノ温度計は、マイクロメートルサイズの環境での測定のために使用できる。今日、多くの研究者が少なくともマイクロメートルのサイズに既に足を踏み込んでいる。従って、微視的な環境用に設計された四種類の温度計は、マイクロメートルサイズの環境にとってはもはや適切でない。そして本発明のナノ温度計は、マイクロメートルサイズの環境の温度測

定を伴う様々な研究において重要な役割を果たすことができる。ガリウムで満たされた本発明のような種類のナノ温度計は、水銀の液相範囲（ $-38.87 \sim 356.58^{\circ}\text{C}$ ）よりもずっと広いガリウムの広範な液相範囲（ $29.78 \sim 2403^{\circ}\text{C}$ ）により、本質的に広範な測定範囲を有しているのである。

【0028】一般に、ある種の材料で満たされたカーボンナノチューブを製造するには2つの方法がある。1つ目の方法は、既に存在しているナノチューブを利用して、毛管現象法、溶融媒体法、湿式化学的溶解法によってナノチューブを満たすものである。2つ目のアプローチは、ナノチューブおよびそれらの充填物を同時に製造するものである。本発明における長い柱状のガリウム（ $\sim 7.5\text{mm}$ ）で満たされたカーボンナノチューブを製造する方法は、上記の2つ目のアプローチに属するものである。このカーボンナノチューブを満たしているガリウムの成長には、二つの化学反応が関わっていると考えられる。966 $^{\circ}\text{C}$ より高い温度において、炭素素つば内では、 Ga_2O_3 とAAC粉末との間で Ga_2O および*

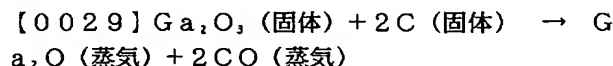
$$n = (m_c \cdot \rho_{c_s} \cdot d_1^2) / [2m_{c_s} \cdot \rho_c (d_0^2 - d_1^2)] \quad (3)$$

ここで、 $m_c = 12\text{g/mol}$ 、 $\rho_{c_s} = 6.095\text{g/cm}^3$ 、 $m_{c_s} = 69.72\text{g/mol}$ 、 $\rho_c \sim 2.00\text{g/cm}^3$ である。図1(a)のカーボンナノチューブを満たしているガリウムに関して、 n は ~ 1 であると見積もられる。 $n \sim 1$ であるときの $v-v$ 反応のギブスエネルギーの変化について行った一連の計算は、この $v-v$ 反応が835 $^{\circ}\text{C}$ 未満の温度でのみ起こり得ることを示しており、これは、カーボンナノチューブを満たしているガリウムが低温度領域（ $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ）で得られたという本明細書の実験と一致している。

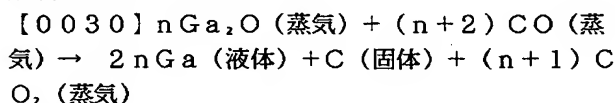
【0032】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明は、マイクロメートルサイズ的环境中において広い温度範囲の温度測定のために使用し得る新規なナノ温度計と、このナノ温度計を製造する方法とを提供する。 ※

*COの蒸気が以下の反応によって生成されることになる。



1360 $^{\circ}\text{C}$ で1モルの Ga_2O 蒸気を形成するための体積ギブスエネルギーの変化は、 -140kJ であると計算できる。AAC粉末の高い表面ギブスエネルギーを考慮に入れば、上記の反応が起こる可能性はさらに高くなる。 Ga_2O およびCOの蒸気が頂部排出黒鉛管の低温度領域（ $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ）に到達すると、蒸気-蒸気（ $v-v$ ）反応が以下のように起こり、ガリウムとカーボンが形成されることになる。



カーボンナノチューブを満たしているガリウムの外径 d_0 および内径 d_1 を測定すれば、 n の値を以下のように見積もることができる。

【0031】

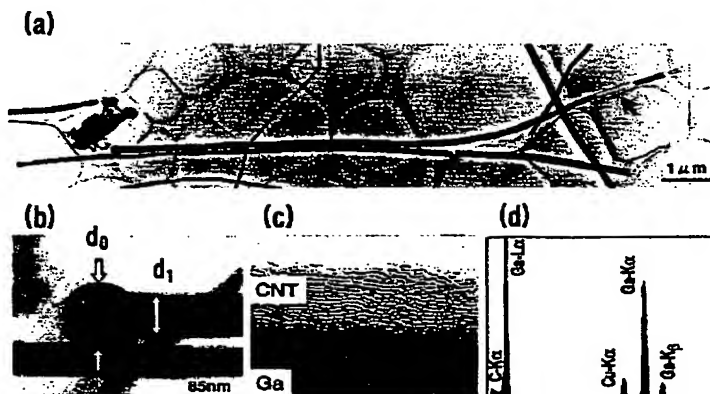
※【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は矢印によって示されたワイヤの形態を示し、(b)は、このワイヤの丸い先端および本体が薄い層によって覆われている形態を示し、(c)はこの薄い外被層のHRTEM画像を示し、(d)は(c)の領域から得られたEDSスペクトルを示す。

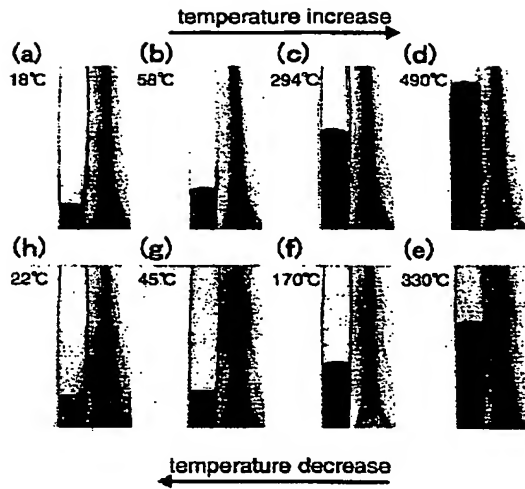
【図2】温度が(a)18 $^{\circ}\text{C}$ から(b)58 $^{\circ}\text{C}$ 、(c)294 $^{\circ}\text{C}$ を経て(d)490 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇したときのガリウム先端の形態を示すと共に、温度が(d)490 $^{\circ}\text{C}$ から(e)330 $^{\circ}\text{C}$ 、(f)170 $^{\circ}\text{C}$ および(g)45 $^{\circ}\text{C}$ を経て(h)22 $^{\circ}\text{C}$ まで下降したときのガリウム先端の形態を示す。

【図3】ガリウム先端面の高さとの関係を表す曲線を示す。

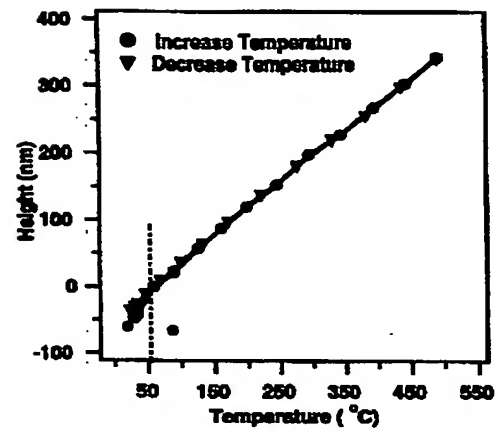
【図1】



【図2】



【図3】



【外国語明細書】

1 Title of Invention

NANOTUBE, NANO THERMOMETER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

2 Claims

Claim 1. A nano thermometer, comprising a carbon nanotube filled with a continuous columnar gallium, which enables measurement of environmental temperature by length change of the columnar gallium.

Claim 2. A nano thermometer according to claim 1, having length of 1-10 μm and diameters of 40-150 nm.

Claim 3. A nano thermometer according to claims 1 or 2, which enables measurement of the temperature at least of the range of 50 to 500 $^{\circ}\text{C}$.

Claim 4. A nano thermometer according to any one of claims 1-3, whose error is within 0.25 $^{\circ}\text{C}$.

Claim 5. A nanotube, comprising a carbon nanotube filled with a columnar gallium.

Claim 6. A method for producing a nano thermometer, said method comprising mixing Ge_2O_3 powder and carbon powder uniformly, performing heat treatment for this mixed powder at a temperature of 966 $^{\circ}\text{C}$ or more under an inactive gas flow to vaporize, and making react at a temperature of 835 $^{\circ}\text{C}$ or less.

Claim 7. A method for producing a nano thermometer according to claim 6, wherein a weight ratio of Ge_2O_3 powder to carbon powder is 7.8:1.

Claim 8. A method for producing a nano thermometer according to claims 6 or 7, wherein carbon powder is an amorphous active carbon.

Claim 9. A method for producing a nano thermometer according to any one of claims 5-8, wherein inactive gas is nitrogen gas.

Claim 10. A method for producing a nano thermometer according to any one of claims 6-9, wherein heat treatment is performed using a vertical radio-frequency furnace.

Claim 11. A method for producing a nano thermometer according to any one of claims 6-10, wherein heat treatment is performed for 1 hours or more at a temperature of 1300 to 1400 °C.

3 Detailed Description of Invention

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates a nanotube, a nano thermometer and a method for producing the same. More particularly, the present invention relates to a nanotube, and novel nano thermometer using the nanotube, which can use for

temperature measurement of a wide temperature range, in a micrometer size environment, and a method for producing the same.

BACKGROUND OF THE INVENTION

As a result of many researchers' having studied of many about carbon nanotubes (CNTs) since its discovery in 1991, CNTs found those uses in many fields. For example, they can serve as field-effect devices, probe-tips for scanning probe microscopy, superconducting material, high-sensitivity microbalances, structural materials, tiny tweezers for nanoscale manipulation, gas detectors and hydrogen energy storage devices etc.

Nowadays, many researches have been entering into the size area of at least micrometer. Therefore, the conventional four kinds of thermometers designed for a macroscopic environment are no longer appropriate for a micrometer-size environment, a nano thermometer which can perform temperature measurement of micrometer size environment is needed.

Moreover, the conventional thermometer had the comparatively narrow temperature range which can be measured, and some thermometers needed to be prepared for every measurement temperature when a wide range temperature was measured.

Therefore, in the present invention, the object is to provide a solution to the above-mentioned problems of the conventional thermometer, and to provide a novel nano thermometer which enables temperature measurement of a wide temperature range in a micrometer size environment, and a method for producing the same.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention firstly provides, as a means to solve the above-mentioned problems, a nano thermometer, comprising a carbon nanotube filled with a continuous columnar gallium, which enables measurement of environmental temperature by length change of the columnar gallium.

Also, the present invention secondly provides a nano thermometer, having length of 1-10 μm and diameters of 40-150 nm. The invention thirdly provides a nano thermometer, which enables measurement of the temperature of the range of at least 50 to 500 $^{\circ}\text{C}$. The present invention fourthly provide a nano thermometer, whose error is within 0.25 $^{\circ}\text{C}$.

And the present invention fifthly provides a nanotube, comprising a carbon nanotube filled with a columnar gallium.

Further, the present invention sixthly provide a method for producing a nano thermometer, said method comprising mixing Ge_2O_3 powder and carbon powder uniformly, performing heat treatment for this mixed powder at a temperature of 966 $^{\circ}\text{C}$ or more under an inactive gas flow to vaporize, and making react at a temperature of 835 $^{\circ}\text{C}$ or less. The present invention seventhly provide a method for producing a nano thermometer, wherein a weight ratio of Ge_2O_3 powder to carbon powder is 7.8:1. The present invention eighthly provide a method for producing a nano thermometer, wherein carbon powder is an amorphous active carbon. The present invention ninthly provide a method for producing a nano thermometer, wherein inactive gas is nitrogen gas, and tenthly provide a method for producing a nano thermometer, wherein heat treatment is performed using a vertical radio-frequency furnace. Also, the present invention

eleventhly provide a method for producing a nano thermometer, wherein heat treatment is performed for 1 hours or more at a temperature of 1300 to 1400 °C.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present inventions provide a nano thermometer which can also be considered as novel potential application of a carbon nanotube (CNT). That is, the nanotube of the present invention comprising a carbon nanotube filled with a columnar gallium (Ga). And the nano thermometer of the present invention comprising a CNT filled with a continuous columnar Ga, which enables measurement of environmental temperature by length change of the columnar Ga. This potential application is based on the expansion characteristic of Ga in the inside of a CNT. In the nano thermometer of the present invention, since the hollow cylinder of CNT is filled with Ga, Ga has the form of as a continuous column.

In the present invention, the reason why Ga rather than another metal is chosen as the filling material is that Ga has one of the longest liquid ranges of any metal, i.e. 29.78-2,403°C, and has a low vapor pressure even at high temperatures, which makes it suitable for use in a wide-temperature-range thermometer. Therefore, the nano thermometer of the present invention has a potential wide measuring range due to the wide liquid range of Ga, 29.78 to 2,403°C, which is much wider than that of Hg, -38.87 to 356.58°C.

And to a surprising thing, in this thermometer, the length of the columnar Ga increases linearly with increasing temperature in the temperature range of 50 to 500°C. Therefore, with the

nano thermometer of the present invention, environmental temperature can be measured from the length of Ga simpler and correctly in the temperature range of 50 to 500°C. The present nano thermometer, even more surprising, can realize a very highly precise nano thermometer within 0.25°C of errors.

Moreover, since the nano thermometer of the present invention uses the detailed structure of a CNT, the very small thermometer of a micrometer-size is realized. For example, the nano thermometer having length of 1-10 μm and diameters of 40-150 nm is realized. And in the case of this nano thermometer of the present invention, for example, Ga can be made to extend up to about 8 nm in CNT.

The nano thermometer of the present invention can play an important role in various researches involving temperature measurement of a wide temperature range in micrometer environment.

The nano thermometer of the present invention is producible by a method of present invention as follows. That is, in the method of the present invention, it is made to manufacture a nano thermometer by mixing Ge_2O_3 powder and carbon powder uniformly, performing heat treatment for this mixed powder at a temperature of 966 °C or more under an inactive gas flow to vaporize, and making react at a temperature of 835 °C or less.

In the method of the present invention, carbon powder can be used as raw material of the CNT part which constitutes a nano thermometer. As carbon powder, carbon powder of comparatively high purity, for example 90% or more of purity, can be used. And it is desirable to be activated carbon and to be amorphous activated carbon more preferably. Ge_2O_3 powder can be used as

as raw material of the columnar Ga filling in the CNT.

In the method on the present invention, a weight ratio of Ge_2O_3 powder to carbon powder can be adjusted in the range of about 7:1 to 8:1, and is 7.8:1 more preferably.

Ge_2O_3 powder and carbon powder is mixed uniformly, and be performed heat treatment at a temperature of 966 °C or more under an inactive gas flow. Although the mixed powder of Ge_2O_3 and carbon is vaporizable at a temperature of 966 °C or more, it is more desirable that heat treatment is performed at the temperature range of 1200 to 1400 °C. Herein, an inactive gas is desirably nitrogen gas. The vapors are carried by the inactive gas flow, and they can react at the temperature of 835 °C or less and are deposited. In the method of the present invention, it is simple and is desirable that the heat treatment is performed using a vertical radio-frequency furnace. For example, a vertical radio-frequency furnace can be used in the method of the present invention. If a susceptor of the vertical radio-frequency furnace has one bottom inlet pipe and one top outlet pipe of the inactive gas flow, the nano thermometer of the present invention can be obtained on the inner surface of the top outlet pipe as depositions, for example.

In the present invention, heat treatment can be performed at a temperature range of 1200 to 1400 °C as above-mentioned. More specifically, a heat treatment of 1 hours or more at the temperature of 1300 to 1400 °C can be made as a rough standard.

The mode for carrying out the invention is explained in more detail by the following example.

Example

The nano thermometer was produced using the vertical radio-frequency furnace as described by the reference; Golberg, G. et al. Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles. Carbon 38, 2017-2027 (2000). In the open C crucible, the reactant was a homogenous mixed powder of Ga_2O_3 and pure amorphous active carbon (AAC) in the weight ratio 7.8:1. The graphite susceptor of the vertical radio-frequency furnace had one bottom inlet pipe and one top outlet pipe made of 99.99% purity graphite. Pure N_2 gas flow was introduced into the furnace. Heat treatment at $1,360^\circ\text{C}$ for 2 hours was performed for the reactant. After the heat treatment, the reactant in the C crucible disappeared, while some materials were found to have deposited on the inner surface of the top outlet graphite pipe. In the deposition zone, the temperature was measured to be $\sim 800^\circ\text{C}$.

The deposited materials were collected and analyzed by a 300 kV field emission analytical high-resolution transmission electron microscope (HRTEM, JEM-3000F) equipped with an x-ray energy dispersive spectrometer (EDS). Figure 1(a) shows several 1-dimensional (1D) nanoscale wires of the deposited materials, which have lengths of 1-10 μm and diameters of 40-150 nm. The bar at the lower right corner corresponds to 1 μm . The wire indicated by the arrow was analyzed carefully. Figure 1(b) shows that the wire is wrapped by a thin layer on its round tip and body, where $d_1=75$ nm. The HRTEM image in Fig. 1(c) shows that this thin layer is carbon. The d-spacing of the fringes is ~ 0.34 nm. Figure 1(d), an EDS spectrum from the region in (c). The horizontal axis is Energy axis, while the vertical is Intensity in arbitrary unit. The peaks of C-K α (0.28 keV).

Ga-La (1.10 keV), Ga-Ka (9.24 keV) and Ga-Kb (10.26 keV) are shown, the Cu peak was generated from the Cu TEM grid. that is, it shows that the wire contains Ga and C.

Based on the above analysis, it can be concluded that the indicated wire is a CNT filled with Ga. From the left to the right of the CNT shown in (a), there are a round tip, a long columnar Ga, a hollow space beside the arrowhead, a short columnar Ga and another hollow space. In (b), the length and outer diameter d_0 of the CNT are 9,180 nm and 85 nm, while the length L_0 and diameter d_1 of the longer columnar Ga are 7,560 nm and 75 nm, respectively. The round tip keeps its shape and size when the temperature changes.

The transmission electron microscope (TEM) specimen of the deposited materials was heated in the microscope using a Gatan heating holder and its twin heating system (Hot Stage Powder Supply, Model 628-0500). The position of the Ga tip-level of the longer columnar Ga vs temperature was investigated in the range 18-500°C. When the temperature increases, the Ga tip-level rises, as shown in Figs. 2(a), (b), (c) and (d). Conversely, the Ga tip-level goes down when the temperature decreases, as shown in Figs. 2(e), (f), (g) and (h). The Ga tip-level goes up when the temperature increases, while it goes down when the temperature decreases. The bar in (a) corresponds to 85 nm. If the Ga tip-level at 58°C is set as the reference zero point, the height of the Ga tip-level vs temperature can be plotted as shown in Fig. 3, where the lines which connect a black circles and a black triangles correspond to the increase process and reduction process of temperature, respectively. Moreover, when the temperature was changed from 20°C to 500 °C.

the changes of the complete length and the inner-diameter of the CNT were measured and estimated to be $\sim 1\%$ due to the very small linear expansion coefficient of graphite ($\sim 1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ along a axis in the range of 20-500 $^{\circ}\text{C}$). Therefore, it is believed that the influence of the expansion of the CNT on the Ga tip-level position can be neglected and the height vs temperature is dominated by the volumetric change of the longer columnar Ga related to the environment temperature.

In general, the volumetric change (expansion or compression) of a liquid is described by

$$v_t = v_0 (1 + a\Delta t + b\Delta t^2 + c\Delta t^3) \quad (1)$$

where v_t and v_0 are the liquid volumes at temperature t and t_0 , respectively, $\Delta t = t - t_0$, and a , b and c are volumetric expansion coefficients. A calculation on the slopes of the curves in Fig. 3 and the volume of the longer columnar Ga in Fig. 1(a) shows that the value of coefficient a of Ga is $0.100 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ at 58 $^{\circ}\text{C}$, which is comparable with the a value ($= 0.1815 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$, 0-300 $^{\circ}\text{C}$) of mercury (Hg). The coefficients b and c of Ga can be regarded as zero in the range 50-500 $^{\circ}\text{C}$. Figure 3 shows that the height of the Ga tip-level is reproducible and linearly changes in the range 50-500 $^{\circ}\text{C}$. However, the characteristic in the range 20-50 $^{\circ}\text{C}$ is complicated and may be related to a liquefaction (or solidification) process when increasing (or decreasing) the temperature. Hence, the CNT filled with a long continuous columnar Ga can be used as a thermometer in the range of at least 50-500 $^{\circ}\text{C}$. For a nano-thermometer, the height of the Ga tip-level is determined by

$$\Delta H = (4\pi v_0 / \pi d_i^2) \Delta t \quad (2)$$

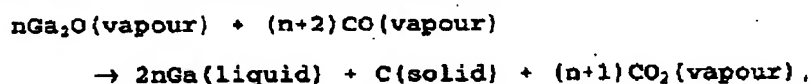
where v_0 is the volume of a continuous columnar Ga at temperature

t_0 , and ΔH is the difference between the heights of the Ga tip-level at temperatures t and t_0 . Conversely, the temperature $t = t_0 + \Delta t$ can be measured after the difference ΔH is known. To create a sensitive thermometer, the columnar Ga should have a large volume v_0 and a small diameter d_1 . For the nano thermometer of the present invention, the change ΔH of the Ga tip-level vs temperature is $\Delta H = 0.792(t - 58)$, where ΔH and t are in units nm and $^{\circ}\text{C}$, respectively. In theory, if the resolution of a microscope is ~ 0.2 nm, the accuracy of the temperature measurement can reach $\sim 0.25^{\circ}\text{C}$. The nano thermometer of the present invention can be used for the measurement in a micrometer-size environment. Nowadays, many researches have stepped into a size of at least micrometer. Therefore, the four kinds of thermometers designed for a macroscopic environment are no longer appropriate for a micrometer-size environment. The nano thermometer of the present invention could play an important role in various researches involving a temperature measurement of micrometer-size environment. The present kind of nano thermometer filled with Ga has a potential wide measuring range due to the wide liquid range (29.78 - $2,403^{\circ}\text{C}$) of Ga, which is much wider than that (-38.87 - 356.58°C) of Hg.

Generally, there are two approaches to produce CNTs filled with a certain material. The first is to use pre-existing nanotubes and fill them by capillarity, molten media, and wet chemistry solution methods. The second is to produce the nanotubes and their fillings simultaneously. In the present invention, the method for producing the CNTs filled with a long columnar Ga (~ 7.5 mm) belongs to the second approach. The growth of the Ga filling CNTs may involve two chemical reactions. At

a temperature above 966°C, Ga₂O and CO vapours can be generated by the reaction;

$\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{solid}) + 2\text{C}(\text{solid}) \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}(\text{vapour}) + 2\text{CO}(\text{vapour})$,
between Ga₂O₃ and AAC powder in the C crucible. It can be calculated that the change of volume Gibbs energy is -140 kJ for the formation of 1 mol of Ga₂O vapour at 1,360°C. If high surface Gibbs energy of AAC powder is considered, the reaction is more likely to occur. When the Ga₂O and CO vapours reach the low temperature zone (~800°C) of the top outlet graphite pipe, a vapour-vapour (VV) reaction occurs as;



leading to the formation of Ga and C. After knowing the outer diameter d_0 and inner diameter d_1 of a Ga filling CNT, we can estimate the value of n as follows,

$$n = (m_c \rho_{\text{Ga}} d_1^2) / [2m_{\text{Ga}} \rho_{\text{C}} (d_0^2 - d_1^2)] \quad (3)$$

where $m_c = 12$ g/mol, $\rho_{\text{Ga}} = 6.095$ g/cm³, $m_{\text{Ga}} = 69.72$ g/mol and $\rho_{\text{C}} \sim 2.00$ g/cm³. For the Ga filling CNT in Fig. 1(a), n is estimated to be ~1. A series of calculations on the change of Gibbs energy for the VV reaction at $n \sim 1$ illustrate that it can occur only at a temperature below 835°C, which is consistent with our experiment that the Ga filling CNTs were obtained in the low temperature zone (~800°C).

Industrial Applicability

As explained in detail above, the present invention provides novel nano thermometer, which can use for temperature measurement of a wide temperature range, in a micrometer size environment, and a method for producing the same.

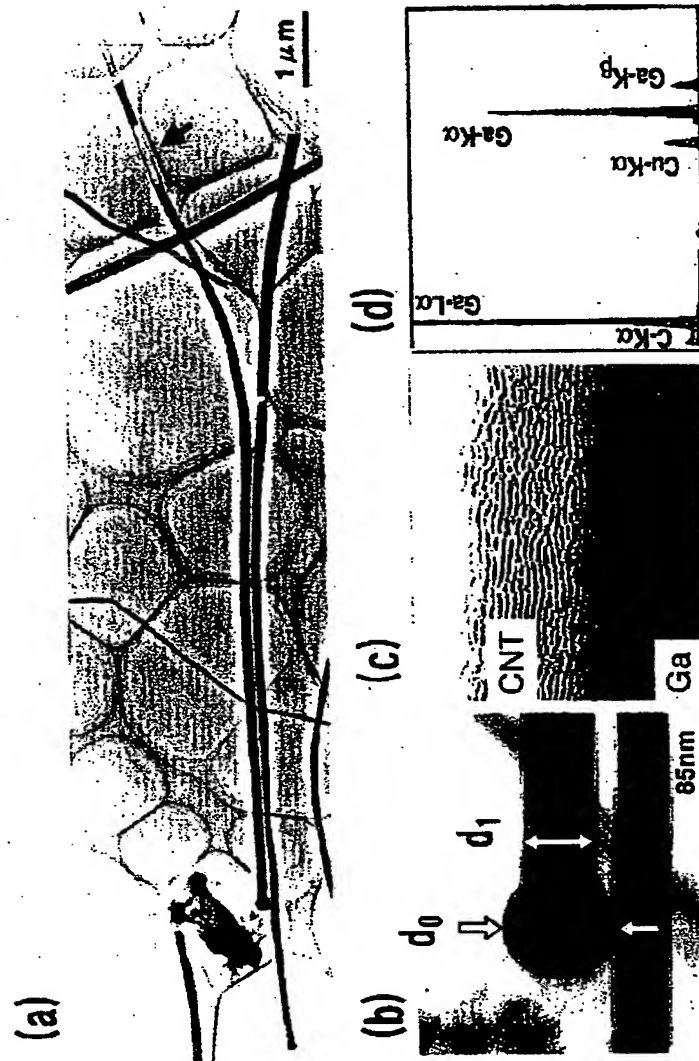
4 Brief Description of Drawings

Figure 1 (a) shows the morphology of a wire indicated by the arrow, (b) shows the morphology of that the wire is wrapped by a thin layer on its round tip and body, (c) shows the HRTEM image of the thin wrapping layer, (d) shows an EDS spectrum from the region in (c).

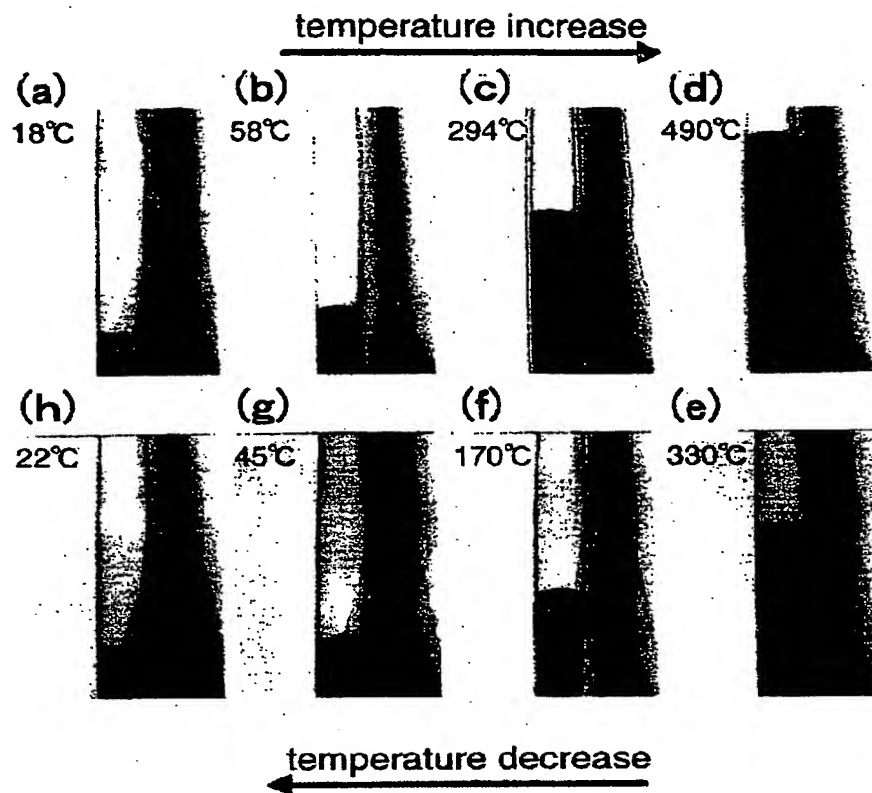
Figure 2 shows the morphologies of the Ga tip when the temperature increases from 18°C (a), via 58°C (b) and 294°C (c), to 490°C (d), as well as the morphologies when the temperature decreases from 490°C (d), via 330°C (e), 170°C (f) and 45°C (g), to 22°C (h).

Figure 3 shows the curves of height of the Ga tip-level vs temperature.

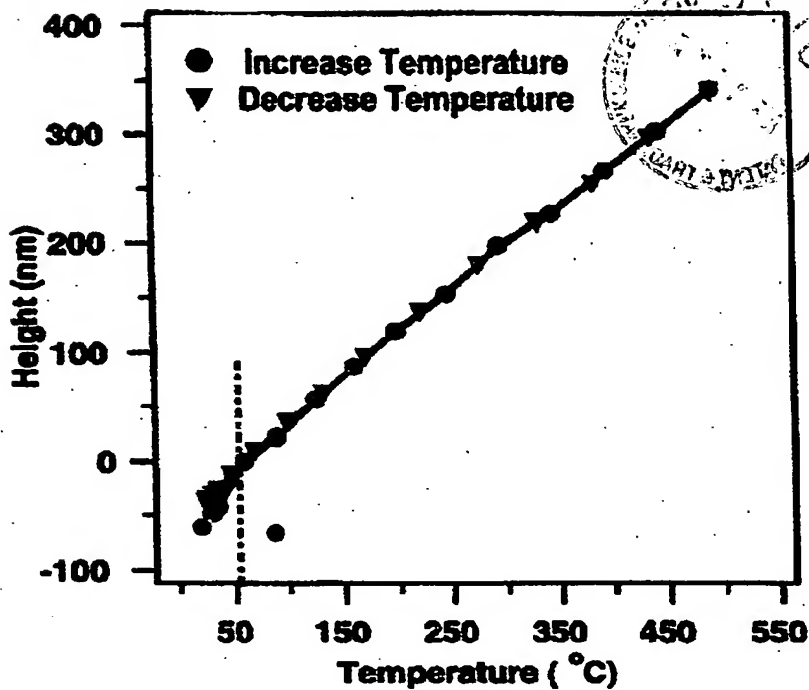
【図1】



【図2】



【図3】



ABSTRACT

In order to provide a novel nano thermometer, which can use for temperature measurement of a wide temperature range, in a micrometer size environment, and a method for producing the same, the nano thermometer, comprising a carbon nanotube filled with a continuous columnar gallium, which enables measurement of environmental temperature by length change of the columnar gallium is produced by the method comprising mixing Ge_2O_3 powder and carbon powder uniformly, and performing heat treatment for this mixed powder at a temperature range of 1200 to 1400 °C under an inactive gas flow.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.